УДК 661.487:621.365

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЛЮОРИТА В БАРАБАННОЙ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ

С.Н. Кладиев, В.П. Пищулин, Ю.В. Трухин, Ю.Н. Дементьев*

Северский государственный технологический институт
E-mail: kladiev@ssti.ru
*Томский политехнический университет
E-mail: epatpu@mail2000.ru

Изучен процесс получения безводного фтороводорода термическим разложением плавикового шпата CaF_2 серной кислотой и предложена регрессионная модель технологического процесса. Результаты исследования использованы в промышленных технологических установках с барабанными вращающимися печами и шнековыми питателями. Достигнут оптимальный режим получения безводного фтороводорода с минимальным содержанием остаточной серной кислоты.

Основное количество HF получают сернокислотным разложением плавикового шпата CaF_2 в барабанных вращающихся печах с наружным обогревом с последующей очисткой реакционного газа в промывной колонне, охлаждением его и конденсацией HF, ректификационной очисткой конденсата с получением HF высокой чистоты [1]. Основной процесс сернокислотного разложения плавикового шпата происходит в соответствии со схемой:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaF_2 \cdot H_2SO_4 \xrightarrow{70...130\,^{\circ}C}$$

$$\rightarrow CaF \cdot HSO_4 + HF\uparrow \xrightarrow{130...270\,^{\circ}C} CaSO_4 + 2HF\uparrow .$$

Содержащиеся в плавиковом шпате примеси: карбонаты кальция, сульфиды кальция и свинца, диоксид кремния и другие, приводят к увеличению расхода серной кислоты, снижению выхода и уменьшению концентрации HF в реакционном газе. Наиболее концентрированный по HF реакционный газ получается в барабанных вращающихся печах с косвенным электрическим обогревом. Процесс характеризуется низкой степенью реагирования плавикового шпата до 98,5...99,0 %, повышенным расходом серной кислоты, большой длительностью процесса [1].

Управления процессом сернокислотного разложения плавикового шпата в производстве безводного HF сводится к минимизации остаточного содержания фторида кальция в отвале при соблюдении наложенных ограничений на переменные процесса. Таким образом, задача построения статистического математического описания состоит в нахождении зависимости показателя остаточного содержания фторида кальция в отвале от входных переменных процесса. В связи с тем, что на температуру реакционного газа на выходе из печи и содержание в отвале серной кислоты наложены ограничения, при нахождении оптимальных значений входных переменных необходимо, чтобы эти ограничения тоже выполнялись. Для этого требуется разработка математических уравнений, связывающих значения содержания серной кислоты в отвале и температуры реакционного газа со значениями входных переменных процесса.

Для интенсификации процесса получения HF предложено:

- повысить температуру в первой зоне греющей камеры;
- осуществить предварительный нагрев серной кислоты;
- обеспечить возврат отвального гипса в голову процесса;
- добавить HF в рабочую смесь кислот (до 8,5...10,0 мол. %);
- применить поверхностно-активные вещества (до 0,02...0,04 % от количества серной кислоты);
- использовать прямой электрический нагрев реакционной массы плавикового шпата и рабочей смеси кислот [2].

Важную роль на процесс сернокислотного разложения плавикового шпата оказывает температура процесса.

Для создания малоотходной и энергосберегающей технологии разработано устройство непрерывного измерения температуры реакционной массы по длине барабана внутри него. Разработан способ получения фтороводорода, позволяющий сократить продолжительность процесса, тепломассообменный аппарат (рисунок), обеспечивающий повышение точности управления, и специальное устройство, уменьшающее инерционность процесса сернокислотного разложения за счет быстрого прогревания реакционной массы до 70...100 °С и ее перехода в сыпучее состояние.

Регрессионная модель сернокислотного разложения плавикового шпата

Из анализа данных, полученных в результате исследования процесса термического сернокислотного разложения плавикового шпата, в качестве входных переменных были выбраны следующие технологические факторы, имеющие наибольшую степень влияния на производительность печи:

Входные переменные процесса: G_{CaF_2} – массовый расход CaF_2; $C_{HF}/C_{H_2SO_4}$ – отношение массового расхода HF к массовому расходу серной кислоты рабочей смеси кислот; $G_{HF}/G_{H_2SO_4}$ – отношение массового расхода в рабочей смеси кислот серной кислоты

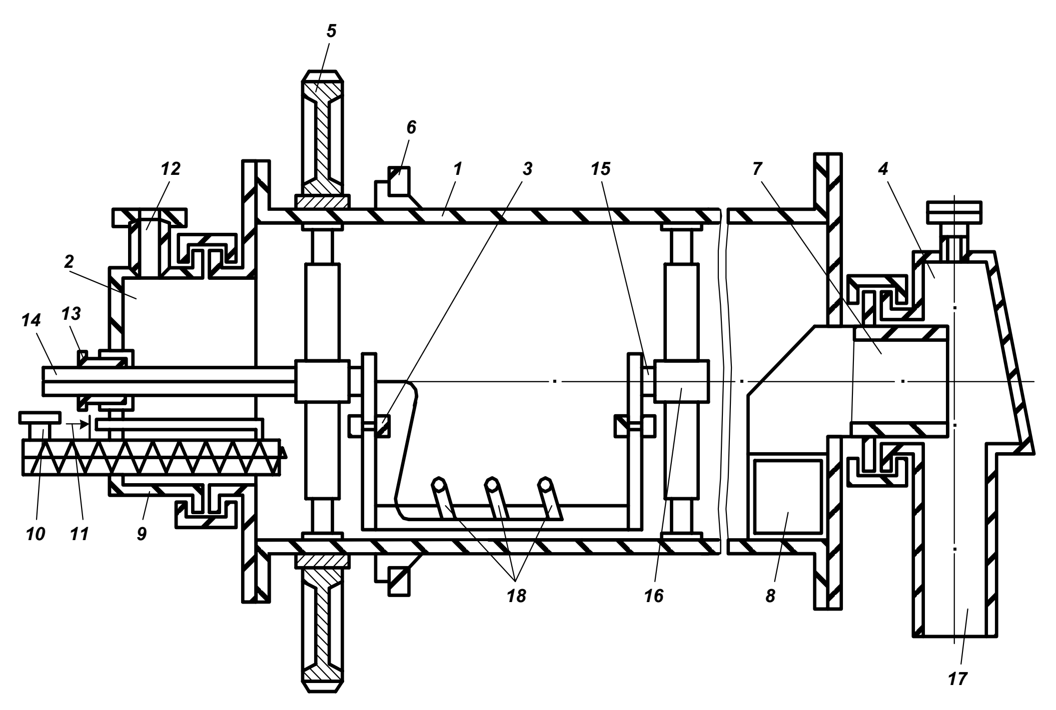


Рисунок. *Тепломассообменный аппарат для сернокислотного разложения плавикового шпата: 1) барабан; 2) передняя загрузочная головка; 3) перемешивающее устройство; 4) задняя разгрузочная головка; 5) венцовая шестерня; 6) бандаж; 7) транспортная труба; 8) улита; 9) шнек-питатель; 10) штуцер загрузки плавикового шпата; 11) штуцер подачи серной кислоты; 12) штуцер удаления газообразных продуктов; 13) сальниковое уплотнение; 14) защитная труба для вывода соединительных проводов; 15) ось регулируемой стойки; 16) бобышка подвижной опоры; 17) патрубок задней разгрузочной головки; 18) электроды с термочувствительными элементами*

к массовому расходу плавикового шпата; $t_{1гр}$, $t_{2гр}$, $t_{3гр}$ – температура в первой, второй и третьей зоне греющей камеры.

Выходные переменные процесса: $x_{\mathrm{CaF_2}}$ – содержание фторида кальция в отвале; $x_{\mathrm{H_2SO_4}}$ – содержание в отвале серной кислоты; $t_{гр}$ – температура реакционного газа на выходе из печи; t_1, t_2, t_3 – температура реакционной массы в первой, второй и третьей зоне обогрева печи.

В качестве регрессионной модели, отображающей зависимость между регулируемыми параметрами и регулирующими воздействиями, входными и режимными параметрами используется совокупность уравнений.

$$x_{\mathrm{H_2SO_4}} = 5,2 + 0,3 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} - 65,5 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} + 11,7 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}} +$$

$$+0,03 \cdot t_1 + 0,006 \cdot (G_{\mathrm{CaF_2}})^2 - 32,1 \cdot \left(\frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}}\right)^2 +$$

$$+0,003 \cdot t_2^2 + 0,009 \cdot t_2 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} - 18,8 \cdot t_2 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} -$$

$$-1,1 \cdot t_1 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}} + 0,14 \cdot t_2 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}};$$

$$t_{рг} = 152,1 - 169,3 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} - 31,5 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}} + 0,18 \cdot t_2 + 0,05 \cdot t_3 +$$

$$+0,02 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} + 212,2 \cdot \left(\frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}}\right)^2 + 0,07 \cdot t_1 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} +$$

$$+3,7 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}} + 0,01 \cdot t_1 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} - 30,3 \cdot t_1 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} -$$

$$-39,9 \cdot t_{2.} \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} + 24,5 \cdot t_3 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}} - 7,9 \cdot t_2 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}};$$

$$= 1,1 + 0,02 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} + 0,29 \cdot \frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}} - 0,01(G_{\mathrm{CaF_2}})^2 - 4,7 \cdot \left(\frac{G_{\mathrm{H_2SO_4}}}{G_{\mathrm{CaF_2}}}\right)^2 +$$

$$+1,0003 \cdot t_2^2 + 0,0004 \cdot t_3^2 + 0,001 \cdot t_1 \cdot G_{\mathrm{CaF_2}} - 0,06 \cdot t_2 \cdot \frac{C_{\mathrm{HF}}}{C_{\mathrm{H_2SO_4}}};$$

Регрессионные уравнения устанавливают зависимость между температурой реакционного газа, остаточным содержанием серной кислоты и фторида кальция в отвале, расходами плавикового шпата и смеси кислот, температурами реакционной массы в зонах нагрева и концентрациями фтороводорода и серной кислоты в смеси кислот.

Ограничения наложены на: массовые расходы входных потоков; режимные параметры; температуру реакционного газа; остаточное содержание фторида кальция в отвале, а также характеристики состава входных потоков.

При выполнении условий ограничения на:

– массовые расходы входных потоков, кг/с

$$G_{\mathrm{CaF_2}} = 0,21...0,29; \quad G_{\mathrm{H_2SO_4}} = 0,22...0,40;$$

– режимные параметры печи, °С

$$t_1 = 50...100; \quad t_2 = 140...210; \quad t_3 = 210...270;$$

$$t_{1гр} = 560...580; \quad t_{2гр} = 570...600; \quad t_{3гр} = 460...560;$$

– температуру реакционного газа, °С

$$t_{рг} = 160...190;$$

– остаточное содержание фторида кальция и серной кислоты в отвале, мас. доли

$$x_{CaF_2} = 0,002...0,02; \quad x_{H_2SO_4} = 0,005...0,015;$$

– характеристики состава входных потоков, мас. доли

$$C_{HF} = 0,068...0,089;$$

$$C_{CaF_2} = 0,95...0,96;$$

$$C_{H_2SO_4} = 0,89...0,92,$$

возможно приготовление оптимальной по составу рабочей смеси кислот:

$$H_2SO_4 – 89,50...91,44 \%;$$

$$HF – 8,32...9,56 \%;$$

$$H_2O – 0,24...0,50 \%.$$

При этом в производстве фтороводорода на печах с внешним электрическим обогревом степень термического разложения флюорита достигает 99,1...99,3 % при одновременном снижении содержания серной кислоты в отвальном гипсе до 4,0...9,0 % и уменьшении расходных коэффициентов по флюориту сорта ФФ95А до 2,17...2,20 т, а также серной кислоты в пересчете на моногидрат 3,0 т на 1,0 т фтороводорода [3].

Выводы

Проведены промышленные исследования процесса получения фтороводорода в барабанных вращающихся печах. Получены регрессионные уравнения, пригодные для автоматизированного управления процессом. Установлены оптимальные условия процесса получения фтороводорода, обеспечивающие степень разложения флюорита 99,1...99,3 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
2. Исследование кинетики термической переработки фторсернокислых растворов / Пищулин В.П., Гришин С.Н., Зарипова Л.Ф.; Томский политехнический ин-т. – Томск, 1988. – 23 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 22.06.1988, № 758 хп – Д88.
3. Kerbel B.M., Pishchulin V.P., Kladiev S.N. Digital control algorithm of the chemical engineering plant for production of anhydrous hydrogen fluoride // The 4th Intern. Conf. for conveying and handling of particulate solids. – Budapest, 2003. – P. 2.35–2.37.

УДК 661.879:621.039.54